

**Conceitos básicos**

**1 caloria** – é a quantidade de calor necessária para aquecer 1,0 grama de água pura em 1° C. [ 1 caloria = 4,18400 joules ]

**Entalpia (H) e variação de entalpia ( $\Delta H$ )** – Entalpia é uma grandeza física que mede a energia térmica de um sistema. No Sistema Internacional de Unidades (SI) ela é medida em joules (J). Essa energia está presente nas ligações internas das substâncias. Nas reações químicas essas ligações se rompem para se reagrupar, podendo, nesse processo, ceder ou receber energia térmica. Não existe uma maneira de se determinar a entalpia  $H$  de uma substância, mas existem métodos seguros de medir a variação de entalpia  $\Delta H$ .

**Entalpia padrão ( $H^0$ )** – como a determinação da entalpia das substâncias é impossível, determina-se uma entalpia padrão igual a zero como referência. Logo, a entalpia padrão de uma substância corresponde à sua forma mais estável à pressão de 1 atm e a 25° C de temperatura, sendo indicada por  $H^0$ . Todas as substâncias simples no estado padrão e na sua forma mais estável (mais comum) tem entalpia igual a zero. Por exemplo: o carbono possui a forma de diamante e de grafite, mas a forma mais estável é o grafite, com entalpia igual a zero. Assim também o oxigênio  $O_2$  na forma gasosa.

**Reações exotérmicas** – são as reações químicas que liberam calor. Neste caso, a entalpia dos produtos ( $H_p$ ) é menor do que a entalpia dos reagentes ( $H_R$ ), ou seja, a variação da entalpia é negativa ( $\Delta H < 0$ ).

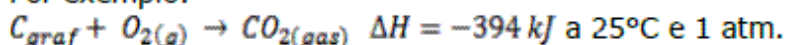
**Reações endotérmicas** – são as reações químicas que absorvem calor. Neste caso, a entalpia dos produtos ( $H_p$ ) é maior do que a entalpia dos reagentes ( $H_R$ ), ou seja, a variação de entalpia é positiva ( $\Delta H > 0$ ).

**1. Variação de entalpia nas mudanças de estado físico** – para a fusão, vaporização e sublimação a variação da entalpia é positiva ( $\Delta H > 0$ ). Já para a solidificação, condensação e sublimação com cristalização a variação de entalpia é negativa ( $\Delta H < 0$ ). A quantidade de calor necessário para a mudança de fase de 1 mol da substância é considerada a entalpia de mudança de estado físico. Por exemplo: para a vaporização de 1 mol de água ( $H_2O$ ) a variação de entalpia é de  $44 \text{ kJ/mol}$ . Já para a solidificação da água é de  $-7,3 \text{ kJ/mol}$ .

**2. Equação Termodinâmica** – em uma equação termodinâmica devemos indicar:

- . a variação de entalpia.
- . o estado físico de cada participante.
- . as variedades alotrópicas de cada participante.
- . a temperatura e pressão em que ocorrem as transformações.
- . os números de mol de cada participante.

Por exemplo:

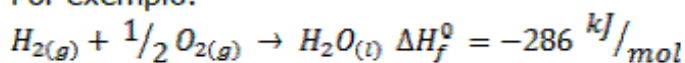


Ou seja, a 25°C de temperatura e 1 atm de pressão, 1 mol de carbono no estado alotrópico de grafite reage com 1 mol de gás de oxigênio produzindo 1 mol de gás carbônico e liberando 394 kJ de energia.

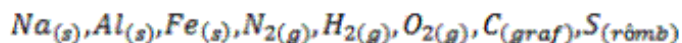


**3. Entalpia de formação  $\Delta H_f^0$**  – é a energia liberada em forma de calor de 1 mol de substância, quando formada a partir de substâncias simples, no estado padrão, ou seja com entalpia igual a zero, ou  $H^0 = 0$ .

Por exemplo:



As entalpias de substâncias simples que são iguais a zero, são, por exemplo:

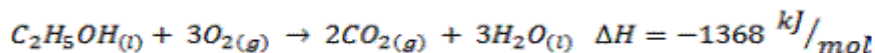


A entalpia de formação é determinada pelas reações de formação das substâncias assim, por exemplo:

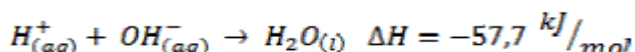
Substância	Fórmula	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)
Metanol	$CH_3OH_{(l)}$	-238
Etanol	$C_2H_5OH_{(l)}$	-278
Dióxido de Carbono	$CO_2$	-394
Água	$H_2O$	-286

**4. Entalpia de combustão** – é a variação de entalpia liberada pela combustão completa de 1 mol de uma substância em estado padrão.

Normalmente a combustão é a reação entre a substância (combustível) e o oxigênio (comburente), por exemplo, a combustão do etanol:



**5. Entalpia de neutralização** – é a variação de entalpia na formação da água a partir de 1 mol de  $H_{(aq)}^+$  com 1 mol de  $OH_{(aq)}^-$  nas condições padrão:

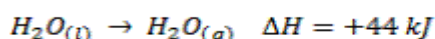


**6. Energia de ligação** – é a variação de entalpia na quebra de uma ligações de 1 mol da substância gasosa, a 25°C e 1 atm, por exemplo:

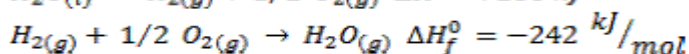
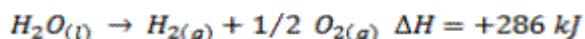


**7. Lei de Hess** – para uma dada reação a variação de entalpia é sempre a mesma, não importando quantas etapas ela possua.

Por exemplo:



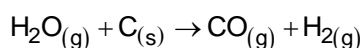
Mas se partirmos da decomposição da água líquida e de sua recomposição gasosa:



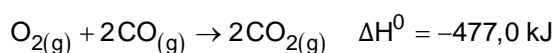
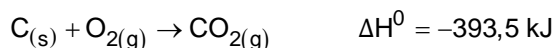
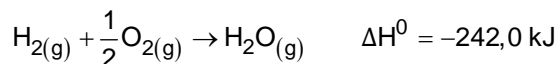
Ao somarmos as entalpias do segundo "caminho"  $286 - 242 = 44 \text{ kJ}$  obtemos o mesmo resultado que da primeira equação.

## QUESTÕES

1. (Uerj 2013) A equação química abaixo representa a reação da produção industrial de gás hidrogênio.

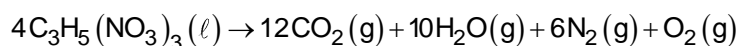


Na determinação da variação de entalpia dessa reação química, são consideradas as seguintes equações termoquímicas, a 25 °C e 1 atm:



Calcule a energia, em quilojoules, necessária para a produção de 1 kg de gás hidrogênio e nomeie o agente redutor desse processo industrial.

2. (Unifesp 2013) A explosão da nitroglicerina,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$ , explosivo presente na dinamite, ocorre segundo a reação:



São fornecidas as seguintes informações:

Entalpia de formação de $\text{CO}_2$ gasoso	-400 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Entalpia de formação de $\text{H}_2\text{O}$ gasoso	-240 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Entalpia de formação de $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$ líquido	-365 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Volume molar de gás ideal a 0°C e 1 atm de pressão	22,4 L

Considerando que ocorra a explosão de 1 mol de nitroglicerina e que a reação da explosão seja completa, calcule:

- o volume de gases, medido nas condições normais de pressão e temperatura.
- a entalpia da reação, expressa em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

3. (Ufrn 2013) Na história da Química, um dos estudos mais significativos foi desenvolvido pelo químico alemão Fritz Haber para a obtenção da amônia ( $\text{NH}_3$ ). Essa substância é estrategicamente importante para outros processos da indústria química assim como para a produção de fertilizantes. O processo foi aperfeiçoado posteriormente por Carl Bosch. A importância dessas pesquisas valeu a Haber, em 1918, e a Bosch, em 1931, o Prêmio Nobel de Química.

O processo de obtenção da amônia na indústria se realiza a partir da reação do  $\text{H}_{2(g)}$  com o  $\text{N}_{2(g)}$ , mostrada através da equação a seguir:



Para que esse processo ocorra e seja economicamente viável, os pesquisadores mostraram que deve acontecer a altas temperaturas, a alta pressão de forma tal a compensar o efeito da temperatura, e na presença de um catalisador por ter alto valor a energia de ativação da etapa lenta do mecanismo da reação, se comparada com outras reações nessas condições.

Considerando essa situação,

- qual o significado de  $\Delta G^0 = -16,45 \text{ KJ/mol}$ , de  $K_p < 1$  e do valor da energia de ativação observado na etapa informada?
- por que, para compreender se uma reação química acontece na prática, é importante conhecer os valores dos parâmetros  $\Delta G^0$ , de  $K_p$  e o da energia de ativação?
- para produzir diariamente oito toneladas de amônia, qual a quantidade necessária de hidrogênio, considerando-se que se dispõe de quantidade suficiente de nitrogênio?



4. (Ufpr 2013) Fullerenos são compostos de carbono que podem possuir forma esférica, elipsoide ou cilíndrica. Fullerenos esféricos são também chamados buckyballs, pois lembram a bola de futebol. A síntese de fullerenos pode ser realizada a partir da combustão incompleta de hidrocarbonetos em condições controladas.
- a) Escreva a equação química balanceada da reação de combustão de benzeno a  $C_{60}$ .
- b) Fornecidos os valores de entalpia de formação na tabela a seguir, calcule a entalpia da reação padrão do item a.

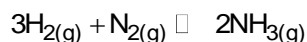
Espécie	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$H_2O(\ell)$	-286
$C_6H_6(\ell)$	49
$C_{60}(s)$	2327

5. (Uel 2013) A tabela, a seguir, mostra as entalpias padrão de formação  $\Delta_f H^\circ$  a 25°C.

Substância	Fórmula	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol
Metanol	$CH_3OH(\ell)$	-238,6
Etanol	$C_2H_5OH(\ell)$	-277,7
Gás carbônico	$CO_2(g)$	-393,5
Água	$H_2O(v)$	-241,8

O metanol já foi usado como combustível na fórmula Indy, com o inconveniente de produzir chama incolor e ser muito tóxico. Atualmente, utiliza-se etanol, proveniente da fermentação do caldo na cana-de-açúcar, o mesmo utilizado em automóveis no Brasil.

- a) Compare a quantidade de energia liberada (kJ) pela combustão de 1,00g de metanol com a produzida por 1,00g de etanol. Justifique sua resposta.
- b) Se um automóvel da fórmula Indy gastar 5 litros de etanol ( $d=0,80g/mL$ ) por volta em um determinado circuito, calcule a energia liberada (kJ) pelo seu motor em cada volta.
6. (Ufjf 2012) A síntese da amônia foi desenvolvida por Haber-Bosh e teve papel importante durante a 1ª Guerra Mundial. A Alemanha não conseguia importar salitre para fabricação dos explosivos e, a partir da síntese de  $NH_3$ , os alemães produziam o  $HNO_3$  e deste chegavam aos explosivos de que necessitavam. A equação que representa sua formação é mostrada abaixo:

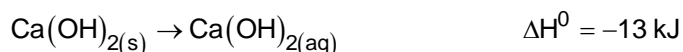
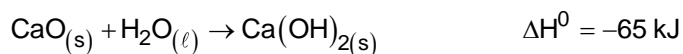
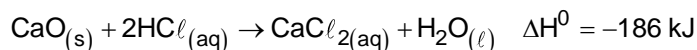


- a) A partir da equação química para a reação de formação da amônia, descrita acima, e sabendo que a reação apresenta  $\Delta H < 0$ , o que aconteceria com o equilíbrio, caso a temperatura do sistema aumentasse?
- b) Calcule a variação de entalpia da formação da amônia, a partir das energias de ligação mostradas na tabela a seguir, a 298K:

Ligação	Energia de Ligação (kJ.mol <sup>-1</sup> )
H – H	436
$N \equiv N$	944
H – N	390

- c) Suponha que a uma determinada temperatura T foram colocados, em um recipiente de 2,0 litros de capacidade, 2,0 mols de gás nitrogênio e 4,0 mols de gás hidrogênio. Calcule o valor da constante de equilíbrio,  $K_c$ , sabendo que havia se formado 2,0 mols de amônia ao se atingir o equilíbrio.
- d) Considere que a lei de velocidade para a reação de formação da amônia é  $v = k [H_2]^3 [N_2]$ . Calcule quantas vezes a velocidade final aumenta, quando a concentração de nitrogênio é duplicada e a de hidrogênio é triplicada, mantendo-se a temperatura constante.

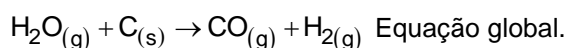
7. (Uftm 2012) O cloreto de cálcio é um composto que tem grande afinidade com água, por isso é utilizado como agente secante nos laboratórios químicos e como antimoho nas residências. Este sal pode ser produzido na reação de neutralização do hidróxido de cálcio com ácido clorídrico. A entalpia dessa reação pode ser calculada utilizando as seguintes equações termoquímicas:



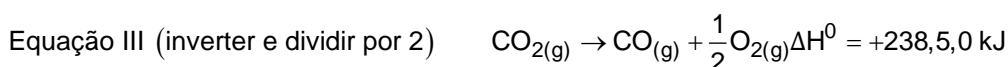
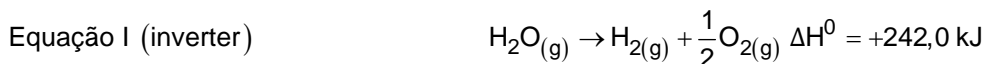
- Calcule a entalpia da reação de neutralização da solução de hidróxido de cálcio com solução de ácido clorídrico.
- Calcule a energia envolvida na neutralização de 280 g de óxido de cálcio sólido com solução de ácido clorídrico. Essa reação é endotérmica ou exotérmica?

### RESOLUÇÃO

**Resposta da questão 1:**



Para obtermos a equação global, devemos aplicar a Lei de Hess com as equações fornecidas. Assim:



$\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2_{(g)}$  com valor de  $\Delta H = +87 \text{ kJ}$  por mol de hidrogênio produzido.

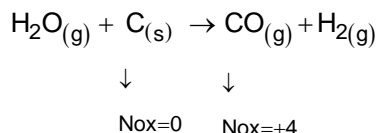
Assim:

2 g de  $\text{H}_2$  produzido ————— +87 kJ

1000 g ————— E

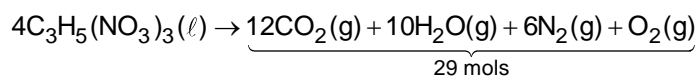
E = 43.500 kJ/kg de hidrogênio produzido.

O agente redutor da reação é o carbono, pois este sofre oxidação, conforme mostra o esquema abaixo:



**Resposta da questão 2:**

a) Teremos:



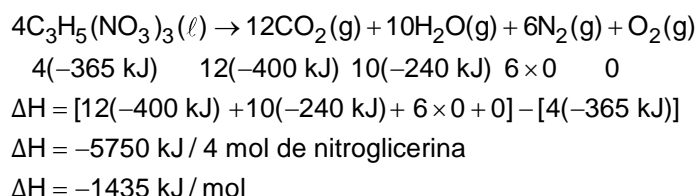
4 mols —————  $29 \times 22,4 \text{ L}$

1 mol ————— V

$$V = \frac{29 \times 22,4 \text{ L}}{4} = 162,4 \text{ L}$$



b) Teremos:

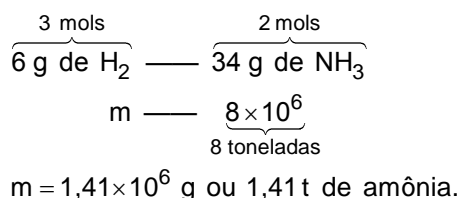


### Resposta da questão 3:

a) O valor de  $\Delta G^0$  negativo indica que o processo é espontâneo. O valor da constante de equilíbrio indica se no estado de equilíbrio há predomínio de produtos ou reagentes, ou seja, indica de forma indireta o rendimento do processo. Já a energia de ativação fornece informações sobre a cinética da reação, ou seja, se o processo será lento ou rápido. Quanto menor for a energia de ativação de um processo químico, maior será sua velocidade ou rapidez.

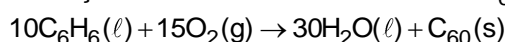
b) Conforme explicado no item anterior, os parâmetros analisados de forma integrada servem como previsão da possibilidade de ocorrência de um processo químico, do seu rendimento e da sua rapidez. Em resumo, relatam as condições de ocorrência de um processo químico, o que é extremamente importante quando se deseja fazer uso industrial da transformação.

c) Pela equação temos a seguinte estequiometria:

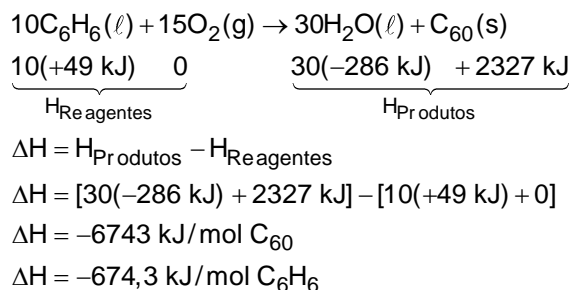


### Resposta da questão 4:

a) Equação química balanceada da reação de combustão de benzeno a  $\text{C}_{60}$ :



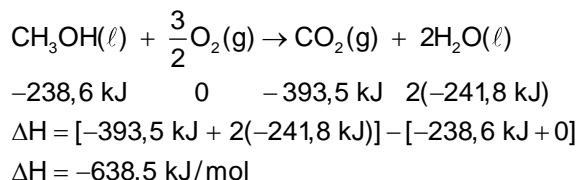
b) Teremos:



### Resposta da questão 5:

a) Teremos as seguintes equações de combustão:

Para o metanol:



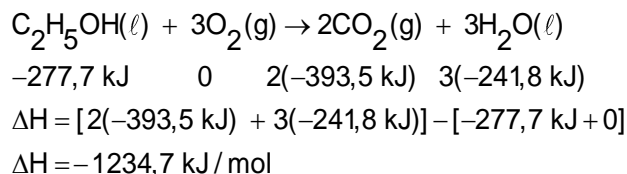
$$32 \text{ g} \text{ --- } 638,5 \text{ kJ liberados}$$

$$1 \text{ g} \text{ --- } E_{\text{Metanol}}$$

$$E_{\text{Metanol}} = 19,95 \text{ kJ liberados}$$



Para o etanol:



$$\begin{array}{l} 46 \text{ g} \text{ — } 1234,7 \text{ kJ liberados} \\ 1 \text{ g} \text{ — } E_{\text{Etanol}} \\ E_{\text{Etanol}} = 26,84 \text{ kJ liberados} \end{array}$$

Portanto o etanol libera mais energia por grama ( $26,84 \text{ kJ} > 19,95 \text{ kJ}$ ).

b) Um automóvel da fórmula Indy pode gastar 5 litros de etanol ( $d = 0,80 \text{ g/mL}$ ) por volta em um determinado circuito, então:

$$5 \text{ L} = 5000 \text{ mL}; d_{\text{etanol}} = 0,80 \text{ g/mL.}$$

$$1 \text{ mL} \text{ — } 0,80 \text{ g}$$

$$5000 \text{ mL} \text{ — } m_{\text{etanol}}$$

$$m_{\text{etanol}} = 4000 \text{ g}$$

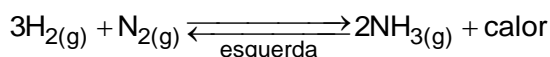
$$1 \text{ g(etanol)} \text{ — } 26,84 \text{ kJ liberados}$$

$$4000 \text{ g(etanol)} \text{ — } E$$

$$E = 107.360 \text{ kJ}$$

### Resposta da questão 6:

a) Como a reação de formação de amônia é exotérmica, com a elevação da temperatura o equilíbrio deslocaria no sentido endotérmico, ou seja, para a esquerda.



b) Teremos:

$$\begin{array}{l} \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) \square 1\text{NH}_3(\text{g}) \\ + \frac{3}{2} \times (\text{H}-\text{H}) = + \left(\frac{3}{2} \times 436\right) \text{ kJ (quebra)} \\ + \frac{1}{2} \times (\text{N} \equiv \text{N}) = + \left(\frac{1}{2} \times 944\right) \text{ kJ (quebra)} \\ - 3 \times (\text{N}-\text{H}) = - (3 \times 390) \text{ kJ (formação)} \\ \hline (+ 654 + 472 - 1170) \text{ kJ} = - 44 \text{ kJ} \\ \Delta H_{\text{formação}} (\text{NH}_3) = - 44 \text{ kJ} \end{array}$$

c) Teremos:

$$\begin{array}{l} 3\text{H}_{2(\text{g})} + \text{N}_{2(\text{g})} \square 2\text{NH}_{3(\text{g})} \\ \frac{4 \text{ mol}}{2 \text{ L}} \quad \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} \quad 0 \text{ (início)} \\ -\frac{3 \text{ mol}}{2 \text{ L}} \quad -\frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} \quad +\frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} \text{ (início)} \\ \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} \quad \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} \quad \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} \text{ (início)} \end{array}$$

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]^1}$$

$$K_C = \frac{\left(\frac{2}{2}\right)^2}{\left(\frac{1}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{2}\right)^1} = 16$$



d) A velocidade final aumenta 54 vezes:

$$v_{\text{inicial}} = k[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]^1$$

$$v_{\text{final}} = k(3[\text{H}_2]^3)(2[\text{N}_2]^1)$$

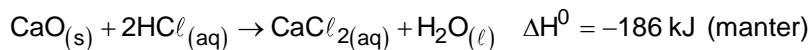
$$v_{\text{final}} = 27k[\text{H}_2]^3 \times 2[\text{N}_2]^1 \Rightarrow v_{\text{final}} = (27 \times 2)k[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]^1$$

$$v_{\text{final}} = 54 \times k[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]^1$$

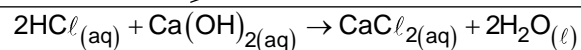
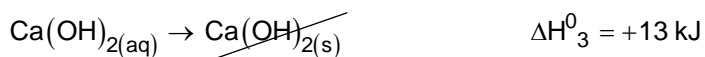
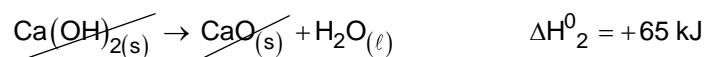
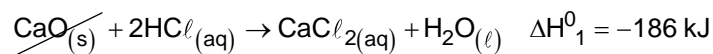
$$v_{\text{final}} = 54 \times v_{\text{inicial}}$$

**Resposta da questão 7:**

a) Aplicando a Lei de Hess, vem:

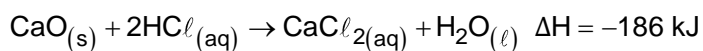


Então,



$$\Delta H_{\text{final}} = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3 = -186 + 65 + 13 = -108 \text{ kJ}$$

b) A partir da primeira reação  $\text{CaO}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{CaCl}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ , teremos:



$$56 \text{ g} \text{ ————— } 186 \text{ kJ (liberados)}$$

$$280 \text{ g} \text{ ————— } E$$

$$E_{(\text{liberada})} = 930 \text{ kJ} \Rightarrow \text{Reação exotérmica.}$$